

PRODUCTION OF METHYL-T-BUTYL ETHER

Patent number: JP60058932
Publication date: 1985-04-05
Inventor: KIDA KOUICHI; KAWAI YOSHIO; KOSAKA TSUNEZO
Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** B01J27/16; B01J29/06; B01J31/08; C07C41/06;
C07C43/04
- **european:** B01D3/00R
Application number: JP19830168009 19830912
Priority number(s): JP19830168009 19830912

Report a data error here

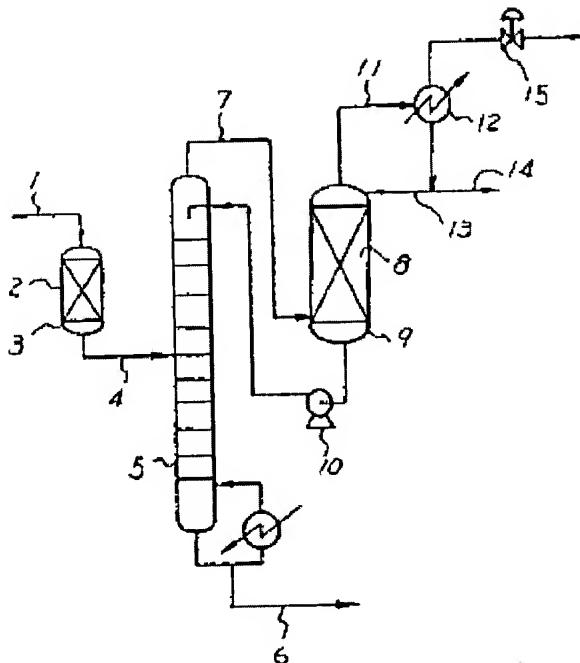
Abstract of JP60058932

PURPOSE: To produce the titled compound useful as an antiknocking agent, continuously, by reacting isobutylene with methanol in an adiabatic reactor, introducing the obtained reaction mixture to a reactive distillation column, and reacting the unreacted raw material in the column while separating the titled compound from the mixture.

CONSTITUTION: Methyl-t-butyl ether is produced by reacting isobutylene with methanol in the presence of a solid acid catalyst. The raw material mixture is introduced through the line 1 into the adiabatic reactor 3 filled with the catalyst 2, and the reaction mixture is taken out through the bottom of the reactor and supplied to the distillation column 5. The objective compound is recovered from the bottom of the column 5. The unreacted isobutylene and methanol are transferred to the reaction zone 9, and the reaction product is returned to the top of the distillation column 5 to recover the product.

EFFECT: An isobutylene conversion of as high as $\geq 99\%$ can be achieved by using a simple and compact apparatus.

EFFECT: An isobutylene conversion of as high as $\geq 99\%$ can be achieved by using a simple and compact apparatus.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

②公開特許公報 (A) 昭60-58932

③Int.Cl.
C 07 C 43/04
41/06
// B 01 J 27/16
29/06
31/08

識別記号 庁内整理番号
7419-4H
7419-4H
7059-4G
7059-4G
7059-4G

④公開 昭和60年(1985)4月5日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 メチル-*t*-ブチルエーテルの製造方法

⑥特 願 昭58-168009

⑦出 願 昭58(1983)9月12日

⑧発明者 木田 鉄一 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑨発明者 河合 義生 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑩発明者 小坂 常男 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑪出願人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

明細書

1. 発明の名称

メチル-*t*-ブチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

固体酸触媒の存在下でイソブチレンとメタノールとを反応させてメチル-*t*-ブチルエーテルを製造する方法において、イソブチレンとメタノールとの混合物を断熱型反応器を通過させてイソブチレンとメタノールとを反応させて少なくともメチル-*t*-ブチルエーテルならびに未反応のイソブチレンおよびメタノールを含有する反応生成物を得、引続いて該反応生成物を反応器留塔に導いてここで未反応のイソブチレンとメタノールとを反応させ、かつメチル-*t*-ブチルエーテルを分離することを特徴とするメチル-*t*-ブチルエーテルの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はメチル-*t*-ブチルエーテル(以下MTBEと記す)の製造方法に因し、さらに詳

細にはイソブチレン($\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ イソブテン等
いう 以下同様)とメタノールから連続的にMTBEを製造する方法に関する。

MTBEはガソリンのオクタン価向上剤として歐米では多量に生産されているものである。また、MTBEは分解してイソブチレンとメタノールとがそれぞれ高純度で、しかも容易に得られ、かつ、MTBEはイソブチレン以外に不純物を含むC₄留分からでも高純度で得られることがからMTBEの製造法はC₄留分からのイソブチレン分離法としても重要である。また、イソブチレンの殆ど全量を反応させて得られた残分のイソブチレンを実質的に含まないC₄留分はブテン-1やブタジエン製造原料としても重要である。

ところで、イソブチレンとメタノールとを強酸性イオン交換樹脂の存在下で反応させてMTBEを製造する方法乃至第3級オレフィンと第1級アルコールとを強酸性イオン交換樹脂の存在下で反応させて第3級エーテルを製造する方法

としては、たとえば特開昭51-6912号公報、特公昭52-20963号公報および特開昭53-7607号公報ならびにU.S.P.4,198,530などに記載されている方法が知られている。

これらの方法ではエーテル化反応と、MTBEを分離するための蒸留とは別々に行なわれ、このエーテル化反応生成物はこれに含まれるMTBE、メタノール、イソブチレンおよびこれに同伴する他の炭化水素を分離するため蒸留工程に送られ、ここで製品MTBEが分離取得される。

しかし、これらの方法では反応工程で高いイソブチレン反応率を達成しなければならず、そのためにメタノールを多量に使用すると未反応のメタノールが多くなり、分離工程でたとえば高い圧力での蒸留が必要になるなどの負担が大きくなるとの欠点があつた。

ところでエーテル化反応は、平衡反応であることから、反応温度が高ければ、反応は速いが

その反面反応率は上がらない。またメタノールを多くすればイソブチレン反応率は上げられるが蒸留工程でC4留分との共沸物としてメタノールを留去させてMTBEと分離することが難しくなる。またこの反応は、発熱反応であるから、熱伝導の悪い熱媒槽中で強い発熱昇温が起るが、これは熱媒の劣化を招くので、この劣化を避けるため多管式の反応器を用いたり、反応生成液をリサイクルして原料液を希釈し、かつ、熱媒槽入口部分の温度を低くするなどの手段を採るなどして熱媒槽の温度を低く保つような手段がとられる。ところがこれらの条件では反応速度が低くなるため、MTBEの空時取量(STY kgMTBE/kg熱媒, hr)が低くなり、かつて多量の熱媒が必要となり、反応器を大きくしなければならない。

また、イソブチレンを実質的に含まないC4留分は工業上有用であるが、このようなC4留分を得るためにイソブチレンの反応率は99%以上であることが要求され、これを満たすに

は平衡の壁があるので反応と蒸留の工程を2回以上くり返す必要がある。

反応を平衡的に有利に進め、かつ、反応率を高くするためにメタノールとイソブチレンとを反応蒸留塔内の反応ゾーンで反応させて得られたMTBEを反応液から蒸留によって逐次反応系外へ取り出いわゆる反応蒸留形式がある。この形式としてはたとえばU.S.P.3,634,534、U.S.P.4,307,254およびU.S.P.4,336,407などに記載されている。これらの場合には反応と蒸留とは同時に行なわれるるので一工程で済むが、これらの従来の方法には各々大きな欠点を有しているので未だ実用に供されるに至っていない。

すなわち、①反応熱によって蒸留バランスがくずれるので過渡比を大きくとる、②メタノールをイソブチレンに対して著しく過剰にするとMTBEに多量のメタノールが混入し、このメタノールを蒸留で除くためには蒸留での圧力を高くしなければならず実用的ではない。一方、

長芯メタノールの使用量を少なくするとジイソブチレンが生成され易くなる。③反応液が逐次液で大きく希釈されるので反応速度が遅く高い反応率を得るには反応ゾーンは大容量になるなどの欠点があつた。

本発明者らは、反応蒸留形式におけるイソブチレンの反応率を高くすることが出来、しかも、反応とともに蒸留が可能であるとの利点を活用し、しかも反応蒸留形式における前記の諸欠点を克服しシンプルでコンパクトな装置を用いてイソブチレン反応率99%以上を達成しうるプロセスを目指し試験研究した結果、本発明に至つたものである。

すなわち、本発明は固体吸熱媒の存在下でイソブチレンとメタノールとを反応させてメチル-1-オーブチルエーテルを製造する方法において、イソブチレンとメタノールとの混合物を断熱型反応器を通過させてイソブチレンとメタノールとを反応させて少なくともメチル-1-オーブチルエーテルならびに未反応のイソブチレンおよび

メタノールを含有する反応生成物を得、引続いて該反応生成物を反応蒸留塔に導いてことで未反応のイソブチレンとメタノールとを反応させ、かつメチル-1-ブチルエーテルを分離することを特徴とするメチル-1-ブチルエーテルの製造方法である。

本発明で使用される原料のイソブチレンは、イソブチレンそれ自体でもよく、また、イソブチレンを含有している炭化水素でもよい。試中、ナフサタラフキンゲ後のC₄留分からのブタジエンを抽出したあとにいわゆるスペントBB、液熱分解からのC₄留分、ブタンの脱水素生成物およびイソブタンの熱分解生成物などが工業的に好適である。原料炭化水素のイソブチレン濃度としては通常は2~60wt%、10~60wt%が好ましい。

メタノールの使用量はイソブチレン1モルに対して通常は0.8モル以上の割合とされ、好ましくは0.8~1.0モル、特に好ましくは0.95~5モルの割合とされる。なお、原料炭化

水素のイソブチレン濃度がたとえば5wt%未満のように低いときにはメタノールの使用量を多くすることもできる。また、たとえば、ガソリン添加用MTBE製造の場合のようにイソブチレンの生成が許容される場合および/または反応蒸留塔留出物中の未反応メタノールの量を減少させ、以ってメタノール回収工程を省略するプロセスを採用したいときなどには、メタノールの使用量をイソブチレン1モルに対して通常は1.05モル以下、好ましくは0.8~1モル、特に好ましくは0.95~1モルとされる。なお、イソブチレンおよびメタノールとは両者の組合物として断熱反応器へ供給してもよく、また両々に断熱反応器に供給して該反応器内で両者を混和してもよい。

第1段の断熱反応器の形式などには特に制限はないが、通常はピストン流型反応器が使用される。断熱反応器の反応条件は熱媒入口温度は通常40~80°C、好ましくは50~70°Cとされ、熱媒出口温度は熱媒入口温度より

も高く通常は60~90°C、好ましくは70~85°Cとされる。熱媒温度をこのような温度とするためには通常は反応蒸留塔頂での圧力を5~12kg/cm²に調節すればよい。

断熱反応器内の熱媒は固体酸熱媒が使用されるがたとえば、マクロポーラス型強酸性イオン交換樹脂、固体りん酸熱媒およびゼオライトなどが使用される。これらのうち、マクロポーラス型強酸性イオン交換樹脂が好ましい。

マクロポーラス型強酸性イオン交換樹脂の代表例としてはアンペーラスト15およびアンペーライト200°C(両者ともローム・アンド・

ヘース社製)などがある。
これらの熱媒を使用したときの熱媒量は、断熱反応器を1時間に通過する原料流の50%の0.01~0.2倍が適当である。

第1段の断熱反応器ではイソブチレン反応率は80~93%となり、これは従来の冷却型反応器の反応率85~97%に比較して低い。しかしながら、この反応率は断熱反応器では非常に短かい時間に達成される。したがってMT

BEのSTYは非常に大きくなり、熱媒量が減らされるので断熱反応器の容積は極めて小さくなる。

この第1段の断熱反応器から出てくる比較的の反応率が低く未反応のメタノールおよびイソブチレンを比較的多量に含んだ反応生成液はそのまま反応蒸留塔に供給される。そして未反応のイソブチレンおよびメタノールはイソブチレンに同伴していた炭化水素と共にMTBEを分離しつつ塔内上段にある反応ゾーンに導かれる。
この反応ゾーンでは生成したMTBEは逐次下方へ分離されるので高いイソブチレン反応率を得られる。

本発明の反応蒸留では反応蒸留塔フィードでのイソブチレン濃度が極く抑えられ、また、断熱反応器入口でのメタノール/イソブチレンモル比をわずか過剰にするだけで反応蒸留塔内でもイソブチレンの混合を抑えることができる。また反応蒸留塔内ではメタノールが消費されるので未反応メタノールを加圧蒸留で共沸で留去させる通常の蒸留塔の場合に比較して、より低

い圧力での操作が可能となる。断熱反応器でイソブチレンの反応率は一般に80~95%とされるので、通常で99%反応率を達成するためには、反応蒸留塔内でのイソブチレン反応率は85~95%を達成すればよく、これは反応蒸留塔における反応ゾーンでの負荷が大巾に軽減されることになり、したがつて反応ゾーンに保持する熱媒量が少なくてすむことになる。このため蒸留の効率も上がり反応蒸留塔もコンパクトなものになる。

反応蒸留塔において反応ゾーンは塔内の上段相当部分に設けられるが、反応ゾーンは蒸留塔内に設けてもよく、また蒸留塔とは別に設けてもよい。

反応蒸留塔の段数、供給段、反応ゾーンの位置および通流比などは第1段の断熱反応器からの反応生成液の組成および反応蒸留塔内での反応条件および蒸留条件などによって異り一概に特定しえないが、所要段数は、通常は15~40段が適当である。供給段数は蒸留塔の中段乃至上段に設けられる。

ポケットを有する布ベルトを金網でサポートして網段上におくもの、あるいは網段に熱媒の長い網を被くものなどがある。熱媒の形状として従来の径0.5~2mmの粒状のもの以外に蒸留材用の充てん材としてたとえば板型および円筒型の充てん材^{たとえばロープ状または板状}などに成型したもの、あるいは蒸留用の溶状に加工された強酸性イオン交換樹脂も使用できる。
MTBE
本発明ではイソブチレンの反応率とイソブチレンへの反応速度との両者ともに優秀な成績を挙げ、しかもこのような成績をシンプルでコンパクト装置によつて実現でき、かつニキルギヤを削減できることは最もべきことで工業的意義は大きい。

以下本発明の実施例を示すが、これらに限定されるものではない。

実施例 1

イソブチレンを含む原料としてはブタジエンを抽出した後のいわゆるスペントBB留分を使用した。スペント留分中のイソブチレン濃

度は中段より下の段が好ましい。反応ゾーンの位置は供給段より上部であつて、両者の間隔は蒸留段数として3~5段とされる。また、通流比は小さい程よいが、通常0.3~1.0、好ましくは0.5~3とされる。反応蒸留塔内の圧力は前記のように塔頂圧力が通常は5~12kg/cm²、好ましくは8~10kg/cm²となるよう調節される。

反応蒸留塔の反応ゾーンで使用される熱媒は前記の第1段の断熱型反応器で使用される熱媒と同様である。また、この反応ゾーンでの熱媒の使用量は、断熱反応器で使用された熱媒容積よりも多くする必要はなく、通常は同容積以下、好ましくは0.2~0.8倍程度とされる。

反応蒸留塔の反応ゾーンにおける熱媒の設置の方法については特に制限はないが、たとえばUSP 3,634,534のごとくダクンカマーに熱媒を設置するもの、あるいはUSP 4,307,254のごとくイオン交換樹脂を内蔵した

度は45%であった。

断熱反応器は内径59.4mm長さ2.1mのステンレス鋼管で温度計の精管と目皿を内部に有している。マクロボーラス型強酸性イオン交換樹脂熱媒として市販のアンペーライト200Cを用い、このイオン交換樹脂をメタノールによつて予め4mに膨潤させて熱媒として充てんした。

反応蒸留塔は内径102mm高さ4.5mの構造であり理論段数22段に相当する。断熱反応器からの反応生成液は反応蒸留塔の第11段相当部に供給された。熱媒充てん段には、段上で50メッシュの金網で上下からサンドイッチ状に挟まれた熱媒が置かれており、上段のダクンカマーからの還流液はこの熱媒層内を通過し下段からの蒸気と熱媒層内で接触する。熱媒充てん部位は第15~19段相当部分であり、熱媒層高は全体で1.2mであった。熱媒は断熱反応器におけると同様なアンペーライト200Cでありメタノールによつて予め2mに膨潤

させて充てんした。

原料スペントBB中のイソブチレンに対してメタノールを1.1倍モル比で添加し混合後加压下液状で定量ポンプにより2.6kg/hrの速度で断熱反応器にフィードした。断熱反応器の触媒層入口温度は55°Cに調節された。反応圧力は蒸留塔々頂圧力を7.5kg/cm²Gに調節することにより断熱反応器の入口は8kg/cm²Gとなつた。断熱反応器の触媒層出口温度は81°Cであつた。断熱反応器からの反応生成液はそのまま反応蒸留塔に供給された。断熱反応器出口における組成を第1表に示した。このときのイソブチレン反応率は89%であつた。

反応蒸留塔では回流比2.0で運転され留出液(71°C)の組成および街出液(145°C)を第1表に示した。

反応蒸留塔での反応率は95%であり、過算反応率は99%であつた。また過算のMTBE STYは2.4kg MTBE/8-cathrであつた。

第1表

原料液	断熱反応器	反応蒸留塔	反応蒸留塔	
	wt%	wt%	wt%	wt%
イソブチレン	35.1	3.9	0.55	
メタノール	22.0	4.3	4.2	
MTBE		48.5		99.1
その他C ₄	42.9	42.9	95.2	0.2
ジイソブチレン		0.15		0.5
t-ブータノール		0.20		0.4
流量(kg/hr)	26.0	26.0	11.6	14.4
＊	ブタン類およびブテン類の計			

実施例 2

イソブチレンを含む原料としては液動接触分解プロセスから得られるC₄留分を使用した。この留分のイソブチレン濃度は16%であつた。

この原料を使用し、第1図のフローシートによつて示されたプロセスによつてMTBEを製造した。このプロセスでは蒸留塔と反応ゾーンとは別々に設けられ、この反応ゾーンは蒸留塔

塔頂に接続された反応蒸留塔を使用している。すなわち、第1図においてイソブチレンを含有する原料C₄留分とメタノールとの混合物は、原料供給管1から、触媒2が充てんされている断熱反応器3に供給される。断熱反応器3の底からMTBEならびに未反応のイソブチレンおよびメタノールを含む反応生成液が排出され流路4を経由して蒸留塔5に供給される。蒸留塔5の底から街出液管6を介してMTBEを含有する街出液が抜き取られる。蒸留塔5の塔頂から未反応のイソブチレンおよびメタノールならびにイソブチレン以外の炭化水素を含むガスが排出される。このガスは流路7を経由して触媒8が充てんされている反応ゾーン9に送られる。反応ゾーン9で生成されたMTBEは反応ゾーン9街出液に含まれ、この反応ゾーン9街出液はポンプ10によつて蒸留塔5の塔頂へ送られる。反応ゾーン9の頂部から排出されたガスは流路11を経由してコンデンサー12に送られる。コンデンサー12での凝縮液の一部は流路

12を介して反応ゾーン9へ戻され、残部は留出液として流路14から系外へ排出される。また、コンデンサー12での非凝縮分は街出ガスとして圧力調節弁15を経由して系外へ排出される。

断熱反応器3、これに充てんされた触媒2および反応条件などはそれぞれ実施例1におけると同様とした。

蒸留塔5は内径10mm、高さ4mの側段塔であり、粗段数20段に相当する。この蒸留塔頂と接続された反応ゾーン9は内径20mmと、高さ1.4mの充てん塔であり、これは蒸留塔上部の4段分に相当する。

反応ゾーン9の内部にはディクソンバフヤング^Cとアンペーライト200^Cとを分散充てんした。アンペーライト200^Cはメタノールによつて5%に予め膨潤させて使用した。

触媒の脱落を防ぐため下部サポートとして50メッシュの金網を使用した。原料中のイソブチレンに対してメタノールを1.3倍モル比で

添加した混合液を加压下液状で定量ポンプにより 3.0 kg/hr の速度で断熱反応器 3 に供給した。断熱反応器 3 の触媒層入口温度を 60°C に、
 また出口温度を 84°C に調節した。反応蒸留塔塔頂圧力(反応ゾーン出口圧力)を 1.0 kg/cm² G に調節することにより、断熱反応器 3 の入口圧力は 1.0, 5 kg/cm² G になり、また前記の触媒層温度が保たれた。断熱反応器 3 での反応生成液はそのまま蒸留塔の第 14 段相当部に供給された。断熱反応器出口におけるイソブチレン反応率は 84% であった。反応蒸留塔では還流比 1.5 で運転され塔頂温度は 76°C で留出し、塔底温度は 154°C であった。反応蒸留塔の反応ゾーンでの反応率は 96% に達し過算イソブチレン反応率は 99.4% であった。

各ステップの組成を第2表に示した。

第六章

原 料 油	既燃反応母 出口液 (wt%)	反応器留着 留出液 (wt%)	反応器留着 折出液 (wt%)
イソブチレン	14.5	2.2	0.11
メタノール	0.6	3.7	3.1
MTBE		18.9	99.0
その他のC ₄	75.1	75.1	0.43
ジイソブチレン		0.06	0.31
1-ブタノール		0.05	0.26
流量 (kg/hr)	30.0	30.0	23.3
			6.7

4. 驅逐の初期化問題

第1回は実施例2で使用されたプロセスのフロー図である。

附錄五

1 原料供給管	2 熱媒	3 断熱反応器
5 蒸留塔	6 釜出液管	8 熱媒
9 反応ゾーン	10 ポンプ	
12 コンデンサー	15 圧力調節弁	

第1回

